

RESIN COMPOSITION

W1885-01

Patent number: JP63092668
Publication date: 1988-04-23
Inventor: SANO HIROSHIGE; SHIBUYA SANEHIRO
Applicant: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO
Classification:
- international: C08K5/20; C08L53/02; C08L77/00; C08K5/00;
C08L53/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08K5/20;
C08L53/02; C08L71/04; C08L77/00
- european:
Application number: JP19860238838 19861007
Priority number(s): JP19860238838 19861007

[Report a data error here](#)**Abstract of JP63092668**

PURPOSE:To provide a resin compd. having excellent org. solvent resistance, tensile elongation and low-temperature impact strength, consisting of a polyphenylene ether resin, a polyamide resin, an arom. vinyl compd./conjugated diene block copolymer and a specified compd.

CONSTITUTION:100pts.wt. in total of 5-65wt% polyphenylene ether resin (A), 20-92wt% polyamide resin (B) and 3-50wt% arom. vinyl compd./conjugated diene block copolymer (C) having an arom. vinyl compd. content of 15-65wt% and a Brookfield viscosity of 200-10,000cps (in a 25wt% toluene soln. at 23 deg.C) is blended with 0.01-30pts.wt. compd. (D) having an unsaturated group and a group having affinity to the polyamide (maleic anhydride). The mixture is melt-kneaded at 200-350 deg.C to form a two-dimensional or three-dimensional network structure by the component C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-92668

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月23日

C 08 L 71/04
C 08 K 5/20
C 08 L 53/02
77/00

LQP
CAM
LLY
LQV

8016-4J
6681-4J
6561-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-238838

⑰ 出 願 昭61(1986)10月7日

⑱ 発 明 者 佐 野 博 成 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 渋谷 修 弘 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名

明 細 書

求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) 下記の成分(1)、(2)、(3)及び(4)よりなり、成分(3)が成分(1)中でネットワーク構造を形成していることを特徴とする樹脂組成物。

成分(1)

ポリフェニレンエーテル樹脂、5～65重量%

成分(2)

ポリアミド樹脂、20～92重量%

成分(3)

芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体、3～50重量%

成分(4)

不飽和基と親ポリアミド基を同時にもつ化合物、上記成分(1)、(2)及び(3)の合計量100重量部に対して0.01～30重量部。

2) 下記の成分(1)、(2)、(3)及び(4)よりなる特許請

成分(1)

ポリフェニレンエーテル樹脂、10～60重量%

成分(2)

脂肪族ポリアミド樹脂、25～90重量%

成分(3)

芳香族ビニル化合物がアルキル置換スチレンとスチレンより選ばれる少なくとも一種で、これらに由来するモノマー単位を15～65重量%含み、

共役ジエンがブタジエンとイソプレンより選ばれる少なくとも一種であり、

共重合体は25重量%トルエン溶液中23℃におけるブルックフィールド溶液粘度の値が200～1000cPsの範囲にあるブロック共重合体、3～50重量%

成分(4)

不飽和カルボン酸ないし不飽和カルボン酸誘導体、上記成分(1)、(2)及び(3)の合計量100重量部に対して0.01～30重量部。

3) 下記の成分(1)、(2)、(3)及び(4)よりなる特許請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

成分(1)

ポリフェニレンエーテル樹脂、20～60重量%、および

成分(2)

ナイロン6,6ないしは、ナイロン6、30～65重量%

成分(3)

芳香族ビニル化合物がスチレンであり、同スチレンに由来するモノマー単位を20～50重量%含む、

共役ジエンがブタジエンであり、

共重合体は、25重量%トルエン溶液中23℃におけるブルックフィールド溶液粘度の値が600～60,000 cpsの範囲にある同ブロック共重合体、5～35重量%

成分(4)

不飽和カルボン酸ないし不飽和カルボン酸誘導体。

て注目されている。

しかし、ポリフェニレンエーテル樹脂単独では耐溶剤性が著しく悪く、この点を改良するために、ポリアミド系樹脂(特公昭59-41663号公報)、ポリエステル系樹脂(特公昭51-21662、特公昭51-21663、および特公昭51-21664号公報)とのブレンドが提案されており、これらによると、耐溶剤性は改良されるが、機械的強度、特に衝撃強度が不十分なために、工業分野で要求される実用をかならずしも満足するには至っていない。またポリフェニレンエーテルの成形加工性及び衝撃強度を改良する目的で、ハイインパクトポリスチレンがブレンドされ、使用されているが、耐溶剤性が著しく悪く、その応用分野には限界がある。

さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド系樹脂よりなる樹脂組成物の衝撃強度を改良する目的で、これらの成分と液状ポリブタジエン系重合体(特開昭57-10642、特公昭60-11966号公報)あるいは、ゴム質とカルボ

上記成分(1)、(2)及び(3)の合計量100重量部にたいして0.01～15重量部。

3. 発明の詳細な説明

[1] 発明の背景

(技術分野)

本発明は、機械的強度バランスと耐油性、成形加工性、塗装性に優れた樹脂組成物に関する。

詳しくは、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ビニル化合物と共役ジエンよりなるブロック共重合体、および不飽和基と親ポリアミド基を同時にもつ化合物よりなり、芳香族ビニル化合物と共役ジエンよりなるブロック共重合体をポリフェニレンエーテル樹脂相中で特異的なネットワーク構造を持たせることにより、衝撃強度を中心とする機械的強度バランス、耐熱剛性および耐有機溶剤性に優れた射出成形用、押し出し成形用および中空成形用樹脂組成物に関する。

(先行技術)

ポリフェニレンエーテル樹脂は優れた機械的性質や熱的性質を有するエンジニアリング樹脂とし

ン酸、イミド、エポキシ基等を含む化合物よりなる樹脂組成物(特開昭59-49753号公報)が提案されている。これらは耐溶剤性は改善されているが、常温付近における衝撃強度および低温における衝撃強度の面で、工業分野での要求レベルをかならずしも満足するに至っておらず、十分な耐溶剤性と衝撃強度を兼ね備えたポリフェニレンエーテル樹脂は得られていないのが現状であつた。

本発明者らは、先にポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂および、無水マレイン酸等をグラフト結合させた部分水素添加芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体よりなる樹脂組成物が、高い衝撃強度および他の機械的物性バランスを示し、自動車外装部材等の工業部品分野において有用な材料であることを見出し、提案した。(特願昭60-220737号)。

また、尚一層の性能の向上と、価格面での改善を目的に、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ビニル-共役ジエンブロック共

重合体および不飽和基と親ポリアミド基を同時に
もつ化合物よりなる樹脂組成物を得た(特願昭6
0-265358)。

しかしながら、衝撃強度、特に低温時の面衝撃
強度の性能面で、工業分野での非常に高い要求に
対しては、かならずしも充分ではなく、改善の余
地があつた。

〔II〕 発明の概要

(目的・手法)

本発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリ
アミド樹脂を含み、耐有機溶剤性、引張り伸度、
衝撃強度とくに低温時に於る面衝撃強度の優れた
樹脂組成物を得ることを目的に、本発明者らが電
子顕微鏡を用い、樹脂組成物の高次組織と特性の
関係を詳細に研究した結果に基づいて、完成された
ものである。

具体的には、芳香族ビニル-共役ジエンブロッ
ク共重合体、不飽和基と親ポリアミド基を同時に
もつ化合物、ポリフェニレンエーテル樹脂および
ポリアミド樹脂よりなる樹脂組成物に於いて、力

学特性、とくに衝撃強度の特性には、樹脂組成物
中の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体
のミクロな存在状態の影響が非常に強い事を明ら
かにした。即ち、該共重合体が、ポリフェニレン
エーテル樹脂相中で粒状に分散する高次組織を有
する組成物にくらべ、ネットワーク状に分散する
組織を有する組成物に於いて極めて大きい衝撃強
度を示した。

また、樹脂組成物中で、該共重合体が、望まし
い分散構造、即ちポリフェニレンエーテル樹脂中
でネットワーク構造をとる方法を種々検討し確立
した。

従つて本発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂、
ポリアミド樹脂、芳香族ビニル-共役ジエンブロッ
ク共重合体および不飽和基と親ポリアミド基を
同時にもつ化合物より成る樹脂組成物に於いて、
芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体が、
ポリフェニレンエーテル樹脂相中でネットワーク
構造を有することを特徴とするもので、極めて高
い衝撃強度、とくに低温面衝撃特性を有すること

を見出し、本発明を完成した。

(要旨)

本発明によるポリフェニレンエーテル樹脂組成
物は次の成分(1)~(4)からなり成分(3)が成分(1)中で
ネットワーク構造を形成しているものである。

成分(1): ポリフェニレンエーテル樹脂(a)、5~65
重量%

成分(2): ポリアミド樹脂(b)、20~92重量%

成分(3): 芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロッ
ク共重合体(d)、3~50重量%

成分(4): 不飽和基と親ポリアミド基を同時に持つ
化合物、

上記の成分(1)、(2)及び(3)の合計量100
重量部に対して0.01~30重量部

好ましくは、成分(1): ポリフェニレンエーテル
樹脂(a)10~60重量%、成分(2): 脂肪族ポリア
ミド樹脂(b)25~90重量%、成分(3): 芳香族ビ
ニル化合物がアルキル置換スチレンとスチレンよ
り選ばれる少なくとも一種であり、同芳香族ビニ
ル化合物に由来するモノマー単位を15~65重

量%含み、共役ジエン化合物がブタジエンとイソ
ブレンより選ばれる少なくとも一種であるモノマ
ー単位よりなり、25重量%トルエン溶液中23
℃におけるブルックフィールド溶液粘度の値が2
00~100,000 cpsの範囲にある芳香族ビニ
ル化合物-共役ジエンブロック共重合体(d)3~50
重量%、および上記の成分(1)、(2)及び(3)の合計量
100重量部にたいして0.01~30重量部の成
分(4): 不飽和カルボン酸ないし不飽和カルボン酸
誘導体(e)よりなる樹脂組成物、より好ましくは、
成分(1): ポリフェニレンエーテル樹脂(a)20~60
重量%と、成分(2): ナイロン6,6ないしはナイロ
ン-6(b)30~65重量%、成分(3): 芳香族ビニ
ル化合物がスチレンであり、同スチレンに由来す
るモノマー単位を20~50重量%含み、共役ジ
エン化合物がブタジエンであり、25重量%トル
エン溶液中23℃におけるブルックフィールド溶
液粘度の値が、600~60,000 cpsの範囲に
ある芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共
重合体(d)5~35重量%、および、上記の成分(1)、

(2)及び(3)の合計量100重量部にたいして0.01～15重量部の成分(4):不飽和カルボン酸ないし不飽和カルボン酸誘導体(e)よりなる。

(効果)

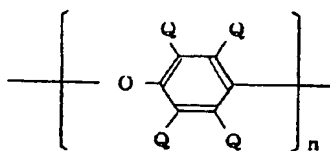
本発明により、従来のポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアミド樹脂および芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体を含む樹脂組成物に比べ、高いレベルの衝撃強度、特に実用物性として重要である低温における面衝撃強度に優れ、且つ良好な耐有機溶剤性を示す組成物が得られる。

〔III〕 発明の具体的説明

1. 組成物の構成成分

(1)ポリフェニレンエーテル樹脂(a)

本発明で成分(1)として使用されるポリフェニレンエーテルは、一般式



4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロベニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メトキシ-6-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,5-ジブロモ-1,4-フェニレン)エーテルおよび同等物がある。

また2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,5,6-テトラメチルフェノールの

で表わされる循環構造単位を有し、式中一つの単位のテータル酸素原子は次の隣接単位のベンゼン核に接続しており、nは少なくとも50であり、Qはそれぞれ独立に水素、ハロゲン、三級α-炭素原子を含有しない炭化水素基、ハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基およびハロゲン原子とフェニル核との間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素オキシ基からなる群より選択した一価置換基を示す。Qはそれぞれに同じであつても異なつていてもよい。

ポリフェニレンエーテルの代表的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブチル-1,

共重合体、2,6-ジエチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体などの共重合体をも挙げることができる。

更に、本発明で使用されるポリフェニレンエーテルは、前記一般式で定義されたポリフェニレンエーテルにスチレン系モノマー(例えば、スチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレンなど)をグラフトしたものの等変性されたポリフェニレンエーテルをも包含する。

上記に相当するポリフェニレンエーテルの製造方法は公知であり、例えば米国特許第3306874号、第3306875号、第3257357号および第3257358号各明細書および日本特許特公昭52-17880および特開昭50-51197号明細書に記載されている。

本発明の目的のために好ましいポリフェニレンエーテルの群は、エーテル酸素原子に対する2つのオルソ位にアルキル置換基を有するものおよび2,6-ジアルキルフェノールと2,3,6-トリアルキルフェノールの共重合体である。

(2) ポリアミド(b)

本発明において成分(2)として使用されるポリ
 ミドは、ポリマー主鎖に $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ 結合を有し、

加熱溶融できるものである。その代表的なものとして、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-4,6、ナイロン12、ナイロン-6,10等が挙げられ、その他公知の透明ナイロン等も用いることができる。

本発明に対し、特に好ましいポリアミド樹脂はナイロン-6,6およびナイロン-6であり、これらは市販のものが使用できる。例としては、西独BASF社等よりウルトラミッド等の商品名で販売されているものがある。

(3) 芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(d)

本発明において成分(3)として使用される上記ブロック共重合体(d)は、一般式が $A-B(A-B)_m(A)_n$ (m は0または正の整数、 n は0又は1)で表わされるブロック共重合体であり、この一般

ブロック共重合体中(d)の重合体ブロックAの重量平均分子量は500~125,000、好ましくは5,000~110,000、重合体ブロックBのそれは1,500~250,000、好ましくは15,000~220,000の範囲が一般に用いられるが、部分的に、更に小さい分子量の重合体ブロックAおよびBを含んでもよい。

ブロック共重合体(d)を構成する芳香族ビニル化合物に由来する成分が、同ブロック共重合体(d)中に占める割合は15~65重量%の範囲が好ましく、20~50重量%の範囲が特に好ましい。15重量%より少なく、或いは65重量%を超える範囲では、衝撃強度のレベルが不十分であり好ましくない。

ブロック共重合体(d)の分子量を示すめやすとして、溶液粘度があるが、本発明の目的を達成するためには、25重量%トルエン溶液中23℃におけるブルックフィールド粘度の値が200~100,000 cpsの範囲にあるものが好ましく、600~60,000 cpsの範囲にあるものがより好ま

式においては、Aは芳香族ビニル化合物の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性ブロック共重合体である。

重合体ブロックAを構成する単量体の芳香族ビニル化合物は、好ましくはスチレンであるが、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンその他低級アルキル置換スチレン、ビニルナフタレン等も用いられる。重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体は、特に好ましくはブタジエンであるが、ブタジエンもしくはイソプレン、ブタジエンとイソプレンの両者が共に含まれるものであつてもよい。また、共役ジエン成分としては、上記ブタジエン、イソプレンのほかにシクロペンタジエン及びその誘導体、2,3-ジメチルブタジエン等の低級アルキル置換ブタジエン等が含まれていてもよい。また、重合体ブロックAのエラストマー性を大きく損なわない範囲で、上記ジエン成分のほかに、エチレン、プロピレン、1-ブテン等のオレフィン系炭化水素や非共役ジエン類が含まれていてもよい。

しく、800~25,000 cpsの範囲にあるものが特に好ましい。この範囲を外れるものは衝撃強度のレベルが不十分であり、好ましくない。

また、共役ジエンに由来する二重結合の一部を水素添加したものであつてもよい。水素添加量は通常共役ジエンに由来する二重結合の50%以下である。

このような芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(d)の一つとしてシエル・ケミカル社より「KRATON-D」もしくは「カリフレックス」という商品名で市販されているもの、あるいは日本合成ゴム㈱より「TR」という商品名で市販されているものがあり、使用可能である。また、これらのブロック共重合体の複数種を含む混合物であつてもよい。

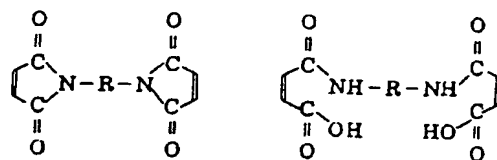
(4) 不飽和カルボン酸誘導体(e)

本発明における成分(4)として使用される不飽和基と親ポリアミド基を同時にもち化合物とは、不飽和基すなわち(f)炭素-炭素二重結合または炭素-炭素三重結合と、(g)親ポリアミド基すなわち(h)

リアミド樹脂中に含まれるアミド結合、連鎖末端に存在するカルボキシル基、アミノ基と親和性や、化合反応性を示す官能基を同一分子内に併せ持つ化合物である。(g)群に含まれる官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸より誘導される基すなわちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、酸アジド、酸ハロゲン化物、あるいは、オキサゾリン、ニトリル等の官能基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、又は、イソシアン酸エステル基等が挙げられ、(f)群と(g)群に含まれる官能基を併せ持つ化合物即ち、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアン酸エステルが用いられる。

具体的には、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンとの反応物たとえば

ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、マイコリベン酸、2・4-ペンタジエン酸、2・4-ヘキサジエン酸、ジアリル酢酸、グラニウム酸、2・4-デカジエン酸、2・4-ドデカジエン酸、9・12-ヘキサデカジエン酸、9・12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、オレイン酸、アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコンテン酸などの不飽和カルボン酸、あるいはこれら不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物、あるいはアリルアルコール、ク



(但し、Rは脂肪族、芳香族基を示す。)

などで示される構造を有するもの、無水メチルナジック酸、無水ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、イタコン酸、無水イタコン酸、大豆油、桐油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種油、落花生油、椿油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂類、エポキシ化大豆油などのエポキシ化天然油脂類、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリカ酸、チブリン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、 α -エチルアクリル酸、 β -メチルクロトン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、 α -エチルクロトン酸、2・2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘブテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-

ロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、アリルカルビノール、メチルプロベニルカルビノール、4-ペンテン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、プロパルギルアルコール、1・4-ペンタジエン-3-オール、1・4-ヘキサジエン-3-オール、3・5-ヘキサジエン-2-オール、2・4-ヘキサジエン-1-オール、一般式 $C_nH_{2n-6}OH$ 、 $C_nH_{2n-7}OH$ 、 $C_nH_{2n-8}OH$ (但し、 n は正の整数)で示されるアルコール、3-ブテン-1・2-ジオール、2・5-ジメチル-3-ヘキセン-2・5-ジオール、1・5-ヘキサジエン-3・4-ジオール、2・6-オクタジエン-4・5-ジオールなどの不飽和アルコール、あるいはこのような不飽和アルコールのOH基が、 $-NH_2$ 基に置き換つた不飽和アミン、あるいはブタジエン、イソブレンなどの低重合 (たとえば平均分子量が500から10000ぐらいのもの)あるいは高分子量体 (たとえば平均分子量が10000以上のもの)に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、あるいはアミ

ノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したもの、イソシアヌ酸アリルなどが挙げられる。

本発明における特定の構造を有する化合物の定義には、(a)群の官能基を2個以上、(b)群の官能基を2個以上(同種又は異種)含んだ化合物も含まれることは、いうまでもなく、又、2種以上の特定化合物を使うことも可能である。これらのうちで、無水マレイン酸およびマレイン酸がとくに好ましい。

2. 構成成分の組成比

特許請求の範囲に示した芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体と不飽和カルボン酸誘導体を用いることにより、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂の比率が、いかなる範囲のものについても良好な衝撃強度を、低温及び常温において示す樹脂組成物が得られるが、耐熱剛性と耐有機溶剤性の観点から成分(1):ポリフェニレンエーテル樹脂(a)は、5~65重量%、好ましくは10~60重量%、更に好ましくは20~

範囲が好ましい。これより多い範囲では、剛性の低下、樹脂成形品表面へのブリードアウトによる外観不良が起こり易いといった欠点を生ずる。また、これより少ない範囲では、衝撃強度レベルが不十分であり好ましくない。

本発明による樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて上記のポリフェニレンエーテル、ポリアミド以外の熱可塑性又は熱硬化性樹脂、上記のブロック共重合体(d)以外のエラストマー成分、酸化防止剤、耐候性改良剤、造核剤、スリッパ剤、無機又は有機の充填剤や補強剤、難燃剤、各種着色剤、帯電防止剤、離型剤等の補助成分を添加することも可能である。特に、ガラス繊維、マイカ、タルク、炭酸カルシウム等の充填剤は、剛性などの物性バランスの改良、成形性、寸法精度、寸法安定性の向上に有効である。

3. 構成成分の形態制御

本発明による樹脂組成物に於いて重要なことは、高次組織の制御にある。

ポリフェニレンエーテル樹脂(a)とポリアミド樹

60重量%に対し、成分(2):ポリアミド樹脂(b)を20~92重量%、好ましくは25~90重量%、更に好ましくは30~65重量%の割合とされる。

ポリアミド樹脂(b)の割合が上記割合より少ない範囲では耐有機溶剤性が充分でなく、多い範囲では耐熱剛性に劣るため好ましくない。

本発明による樹脂組成物中に占める成分(3)芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の割合は、3~50重量%の範囲が好ましく、5~35重量%の範囲がとくに好ましく、とりわけ7~20重量%の範囲が好ましい。ブロック共重合体(d)の量が、これより少ない範囲では、衝撃強度のレベルが低く、これより多い範囲では剛性の低下が大きく好ましくない。

本発明による樹脂組成物中に占める成分(4)不飽和カルボン酸誘導体(e)の割合は、上記の成分(1)、(2)及び(3)の合計量を100重量部として、0.01~30重量部の範囲が好ましく0.01~15重量部の範囲が特に好ましく、0.05~5重量部の範囲がさらに好ましく、とりわけ0.1~2重量部の

脂(b)は、その配合割合によつて、ポリフェニレンエーテル樹脂(a)がマトリックスを構成しポリアミド樹脂(b)がドメインを形成する。また、ポリアミド樹脂(b)が多い場合には、ポリアミド樹脂(b)がマトリックスを構成しポリフェニレンエーテルがドメインを形成する。場合によつては、両者が連続相を形成し互に両者がからみ合った構造を形成し得る。

本発明の特徴は、ポリフェニレンエーテル樹脂(a)相中で、ブロック共重合体(d)がネットワーク構造を形成することにある。

ネットワーク構造とは、ポリフェニレンエーテル樹脂中で、ブロック共重合体(d)が、二次ないし三次の網目構造を形成した構造をいう。ネットワーク構造は、樹脂組成物の切断面を電子顕微鏡によつて観察することによつて確認することができる。

この特異構造を達成ならしめる手法として、

(1)芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(a)の構造

(2)該ブロック共重合体(d)の分子量

(3)ポリフエニレンエーテル樹脂(a)の分子量

(4)ブレンド方法

等を総合的に考慮する必要がある。これはあくまで例示的なもので限定されるものではない。

一例を示すと、ポリフエニレンエーテル樹脂(a)として、25℃クロロホルム中での固有粘度が0.50 dl/gのポリ(2,6-ジメチル-1,4-フエニレン)エーテル、ポリアミド樹脂(b)として、ナイロン6,6、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(d)として、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(該共重合体中のスチレンユニットの含有量40重量%、190℃に於けるMFRが2.6)、不飽和基と親ポリアミド基を同時に持つ化合物(e)として無水マレイン酸を、280℃で熔融混練すると、本発明の特許請求範囲に示す様な、スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体(d)が、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フエニレン)エーテル樹脂(a)中でネットワーク構造を持つ組成物を得ることが出来る。

出し成形、中空成形等により容易に成形することができるが内でも射出成形が最も好ましい。機械的物性が良好であることから、自動車部品、具体的にはバンパー、ドアパネル、フェンダー、モール、エンブレム、ホイールカバー、エンジンフード、ルーフ、スポイラー等の外装部品、インストルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品、さらに、電気機器外装部品、具体的にはテレビ、冷蔵庫、並びに所謂オフィスオートメーション機器等の部品用途に適している。

(IV) 実験例

1. 高次組織の観察法

以下に示す実施例および比較例の高次組織は、各物性値を評価した試験片から一部を切り出し、OsO₄およびRuO₄で染色をしたのち、超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡で観察した。上記染色により樹脂組成物中、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体が選択的に染色され、結果として写真上黒く見え、該共重合体の存在状態を確認することが出来る。

4. ブレンド方法

本発明による樹脂組成物を得るためのブレンドの方法としては、一般に樹脂同志あるいは樹脂と安定剤や着色剤、さらには樹脂と充填剤とをブレンドする種々の方法を適用することが出来る。例えば、粉体状あるいは粒状の各成分を、ヘンシエルミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等により均一に分散した混合物とし、次に2軸型混練押し出し機、一軸型混練押し出し機、ロール、バンパリーミキサー、ブラストミル、ブラベンダーブラストグラフの熔融混練機が使用し得る。熔融混練温度は通常200℃～350℃の範囲が挙げられる。この際、特許請求範囲に示したネットワーク構造を形成せしめるため、混練条件を適宜、選定することが出来る。以上の様にして得られた樹脂組成物は、熔融混練後に押し出し、ペレット状とすることができる。

5. 本発明による樹脂組成物の応用

本発明による樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂に適用される成形法すなわち、射出成形や押し

2. 各種物性の評価法

1)曲げ弾性率

ISO R178-1974 Procedure 12 (JIS K7203)に準じインストロン試験機を用い測定した。

2)アイゾット衝撃強度

ISO R180-1969 (JIS K7110)ノッチ付アイゾット衝撃強度に準じ東洋精機製作所製アイゾット衝撃試験機を用いて測定した。

3)落錐衝撃強度

支持台(穴径40mm)上に設置した試験片(120×80×2各2mm)に荷重センサーであるダートを落下させ(2m×7kgf)、試験片の衝撃荷重における変形破壊挙動を測定し、得られた衝撃パターンにおける亀裂発生点までにおいて吸収された衝撃エネルギーを算出し、材料の衝撃強度とした。

4)耐有機溶剤性

ベルグンの $\frac{1}{4}$ 積円法 (SPDジャーナル667

(1962)に準じ測定した。具体的には、板厚2mmの試験片を、長軸24cm、短軸8cmの四分の一円治具に固定し、市販のガソリンに5分間浸漬したときの、き裂の発生する最小歪みを限界歪みとして求めた。

この際、クラックが発生しないものを◎(極めて良好)、限界歪値が1.5%以上のものを○(良好)、同1.0~1.5%△(普通)、同1.0%未満×(不良)と判定した。

5) 引張強度

ISO R527-1966(JIS K6758-1968)に準じインストロン試験機を用いて測定した(引張速度20mm/分)。

3. 各成分および混練機の明細

1) ポリフェニレンエーテル(a)

固有粘度(25℃クロロホルム中)が異なる下記のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを使用した。

1 ;	0.34 dl/g
2 ;	0.44 "

4) 不飽和基と親ポリアミド基を同時にもつ化合物(c)

無水マレイン酸を樹脂成分合計量に対し、0.5重量部配合した。

5) 溶融混練機

- 1 ; 池貝鉄工機製 PCM-45 2軸
- 2 ; 東芝機械製作所機製 TEM 53 2軸

4. 実施例および比較例の説明

実施例1~5、比較例1~5の組成物につき、その高次構造、特に芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体のポリフェニレンエーテル樹脂相中での分散状態を参考写真にそれぞれ示す。また、これらの組成物の諸物性を表-1に示す。

3 ;	0.46 dl/g
4 ;	0.47 "
5 ;	0.48 "
6 ;	0.50 "

2) ポリアミド(b)

溶融粘度の異なる下記のナイロン6,6(西独国、バーデイツシエ アニリン ウント ソーダ アクチエンゲゼルシャフト社製)のものを使用した。

- 1 ; 低粘度
- 2 ; 中粘度

3) 芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体(d)

分子量及びエラストマー中のステレンユニットの含有量の異なる下記のステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体(三菱油化株式会社作品)を使用した。

1 ;	ステレン40wt%	190℃におけるMFR	2.6
2 ;	同上		1.3
3 ;	同上		10.0
4 ;	ステレン28wt%		2.5

表 1

単 位		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリフェニレン エーテル	1	重量部						45			
	2						55				
	3								55		
	4		55	45		55					55
	5				55					55	
ナイロン 6,6	1	重量部	45	55	45		45	55	45		
	2					45	45			45	45
ポリフェニレンエーテル + ナイロン 6,6		重量部	86	86	86	86	86	86	86	86	86
スチレン-ブタジエン ブロック共重合体	1	重量部	14				14				14
	2				14				14		
	3			14				14			
	4					14				14	
混 練 機	1	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	2	—				○					
混 練 条 件	温度	℃	280	280	280	280	270	280	280	280	280
	回転数	rpm	270	270	270	250	150	270	270	270	270
アイゾット	23℃	kg・cm/cm	28.1	27.2	27.6	31.5	29.4	17.8	7.9	24.4	28.0
	衝撃強度	kg・cm/cm	13.0	12.5	13.1	15.1	14.6	7.4	3.5	11.8	12.8
溶融衝撃強度	23℃	kg・cm/cm	127	118	128	156	129	37	24	68	56
	−30℃	kg・cm/cm	89		94	99	88	30	16	34	40
曲げ弾性率	23℃	kg/cm²	20200	19900	19600	19500	19300	20100	20300	18800	20500
	引張伸度	%	120	140	110	130	120	80	60	80	110
耐有機溶剤性		—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体が、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル樹脂相中で、ネットワークを形成している本発明の組織を有する実施例 1～5 の組成物は、該ブロック共重合体が、ネットワークを形成せず、粒状として存在する比較例 1～5 に比較して、機械的物性バランス、とくに衝撃強度が高く（実用性能として重要な室温および低温下の面衝撃に於いて顕著）、引張伸度も著しく高い。また有機溶剤性にも優れ、本発明の効果が明らかである。

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 長谷正久

(ほか 1 名)